

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

TANIGAWA, Hidejiro  
Tanigawa and Associates, Patent  
Firm  
6F, Iwata Bldg.  
5-12, Iidabashi 4-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 102-0072  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 26 January 2001 (26.01.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 00PF197-PCT	
International application No. PCT/JP00/03502	International filing date (day/month/year) 31 May 2000 (31.05.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

PI R&D CO., LTD.  
5F, Yokohama Kanazawa High Tech  
Center Bldg.  
1, Fukuura 1-chome  
Kanazawa-ku, Yokohama-shi  
Kanagawa 236-0004  
Japan

State of Nationality

JP

State of Residence

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

PI R&D CO., LTD.  
12-5, Torihamacho  
Kanazawa-ku  
Yokohama-shi  
Kanagawa 236-0002  
Japan

State of Nationality

JP

State of Residence

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☒ the designated Offices concerned  
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned  
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Masashi HONDA

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

# PATENT COOPERATION TREATY

WO 00/73853  
PCT/JP00/03502

PCT

## NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TANIGAWA, Hidejiro  
Tanigawa and Associates, Patent  
Firm  
6F, Iwata Bldg.  
5-12, Iidabashi 4-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 102-0072  
JAPON

RECEIVED  
with thanks

DEC 18, 2000

TANIGAWA  
&  
ASSOCIATES

Date of mailing (day/month/year)

07 December 2000 (07.12.00)

Applicant's or agent's file reference

00PF197-PCT

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/JP00/03502

International filing date (day/month/year)

31 May 2000 (31.05.00)

Priority date (day/month/year)

31 May 1999 (31.05.99)

Applicant

PI R & D CO., LTD. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on

07 December 2000 (07.12.00) under No. WO 00/73853

### REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

### REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/308 (July 1996)

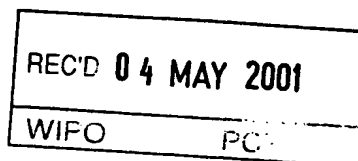
3693737

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 00PF197-PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/03502	国際出願日 (日.月.年) 31.05.00	優先日 (日.月.年) 31.05.99
国際特許分類 (IPC) Int.Cl <sup>7</sup> G03F 7/037, C08G 73/10, C08L 79/08		
出願人 (氏名又は名称) 株式会社ピーアイ技術研究所		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。  <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。  I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎  II <input type="checkbox"/> 優先権  III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成  IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如  V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明  VI <input checked="" type="checkbox"/> ある種の引用文献  VII <input checked="" type="checkbox"/> 国際出願の不備  VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 22.12.00	国際予備審査報告を作成した日 18.04.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員)  山 鹿 勇 次 郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3273	2M 9223

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	8, 9	有
	請求の範囲	1-7, 10-18	無
進歩性 (IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-18	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-18	無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP, 9-304930, A (【特許請求の範囲】などを参照)  
 文献2: JP, 5-204154, A (【特許請求の範囲】などを参照)  
 文献3: JP, 4-204738, A (特許請求の範囲などを参照)  
 文献4: JP, 4-168441, A (特許請求の範囲などを参照)  
 文献5: JP, 62-280736, A (特許請求の範囲などを参照)  
 文献6: JP, 59-100135, A (特許請求の範囲などを参照)

請求の範囲1~7, 10~18

文献2~4には、脂肪族／脂環式構造を有するポリイミドと光酸発生剤とを含む感光性組成物が、記載されている。また、かかる組成物を用いたパターン形成方法も、記載されている。  
 文献1にも、光酸発生剤と脂肪族／脂環式構造を有するポリイミドとを含む感光性組成物が、記載されている。  
 文献5及び6には、脂肪族／脂環式構造を有するポリイミドを含む感光性組成物が、記載されている。

請求の範囲8, 9

ブロック共重合体については、文献1~6に、特に記載されていないが、当業者が適宜選択し得る事項である。

## VI. ある種の引用文献

## 1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
J P, 2000-34347, A 「E, X」	02.02.00	07.08.98	14.05.98
J P, 2000-26603, A 「E, X」	25.01.00	07.08.98	01.05.98

## 2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

## VII. 国際出願の不備

この国際出願の形式又は内容について、次の不備を発見した。

- ・明細書第5頁16行目及び請求の範囲3の「テトラフルフリル」は、「テトラヒドロフルフリール」の誤記である。
- ・明細書第7頁13行目の「(3-アミノメチル)」は、「(アミノメチル)」の誤記である。
- ・明細書第11頁27行目の「4, 4'-ヒドロキシープロパン」は、意味不明な化合物である。
- ・明細書第20頁6行目の化合物名は、第22頁8行目の化合物名と一致しない。
- ・明細書第25頁14行目の「フタレン」は、「ナフタレン」の誤記である。



12  
3T  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

# PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 00PF197-PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/03502	International filing date (day/month/year) 31 May 2000 (31.05.00)	Priority date (day/month/year) 31 May 1999 (31.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G03F 7/037, C08G 73/10, C08L 79/08		
Applicant PI R&D CO., LTD.		

1.	This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2.	This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.  <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of _____ sheets.
3.	This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 22 December 2000 (22.12.00)	Date of completion of this report 18 April 2001 (18.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03502

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/JP 00/03502

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	8, 9	YES
	Claims	1-7, 10-18	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-18	NO
Industrial applicability (IA)	Claims		YES
	Claims	1-18	NO

## 2. Citations and explanations

Document 1: JP, 9-304930, A (see claims, etc.)  
Document 2: JP, 5-204154, A (see claims, etc.)  
Document 3: JP, 4-204738, A (see claims, etc.)  
Document 4: JP, 4-168441, A (see claims, etc.)  
Document 5: JP, 62-280736, A (see claims, etc.)  
Document 6: JP, 59-100135, A (see claims, etc.)

Claims 1-7 and 10-18

Documents 2 to 4 disclose photosensitive compositions containing a photo-acid generator and a polyimide having an aliphatic or alicyclic structure. Furthermore, methods for forming a pattern using said compositions are also disclosed.

Document 1 also discloses a photosensitive composition containing a photo-acid generator and a polyimide having an aliphatic or alicyclic structure.

Documents 5 and 6 disclose photosensitive compositions containing a polyimide having an aliphatic or alicyclic structure.

Claims 8 and 9

Although block copolymers are not specifically disclosed in Documents 1 to 6, a person skilled in the art

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/JP 00/03502

could fittingly select such a feature.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03502

## VI. Certain documents cited

### 1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
JP,2000-34347,A [E,X]	02 February 2000 (02.02.2000)	07 August 1998 (07.08.1998)	14 May 1998 (14.05.1998)
JP,2000-26603,A [E,X]	25 January 2000 (25.01.2000)	07 August 1998 (07.08.1998)	01 May 1998 (01.05.1998)

### 2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>
---------------------------------------	--	--

**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

"Tetrafurfuryl" on page 5, line 16 of the description and in Claim 3 is a typographical error for "tetrahydrofurfuryl."

"3-aminomethyl" on page 7, line 13 of the description is a typographical error for "aminomethyl."

"4,4'-hydroxy-propane" on page 11, line 27 of the description is a meaningless compound.

The compound name on page 20, line 6 of the description does not correspond to the compound name on page 22, line 8.

"Phthalene" on page 25, line 14 of the description is a typographical error for "naphthalene."

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 00PF197-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/03502	国際出願日 (日.月.年) 31.05.00	優先日 (日.月.年) 31.05.99
出願人(氏名又は名称) 株式会社ピーアイ技術研究所		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第        図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G 03 F 7/037, C 08 G 73/10, C 08 L 79/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G 03 F 7/00-7/42, C 08 G 73/10, C 08 L 79/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	J P, 2000-34347, A (日本メクトロン株式会社), 2. 2月. 2000 (02. 02. 00), 【特許請求の範囲】 & EP, 957125, A	1-18
P, X	J P, 2000-26603, A (日本メクトロン株式会社), 25. 1月. 2000 (25. 01. 00), 【特許請求の範囲】 & EP, 953590, A & US, 6077924, A	1-18
X Y	J P, 9-304930, A (株式会社日立製作所), 28. 11月. 1997 (28. 11. 97),	1, 2 3-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 08. 00

国際調査報告の発送日

22.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山 鹿 勇 次 郎



2 M

9 2 2 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3273



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	【特許請求の範囲】 , (ファミリーなし)	
X Y	J P , 5-204154 , A (日立化成工業株式会社) , 13. 8月. 1993 (13. 08. 93) , 【特許請求の範囲】 , (ファミリーなし)	1, 2 3-18
X Y	J P , 4-204738 , A (日産化学工業株式会社) , 27. 7月. 1992 (27. 07. 92) , 特許請求の範囲 , (ファミリーなし)	1, 2 3-18
X Y	J P , 4-168441 , A (日産化学工業株式会社) , 16. 6月. 1992 (16. 06. 92) , 特許請求の範囲 , (ファミリーなし)	1, 2 3-18
Y A	J P , 62-280736 , A (日本合成ゴム株式会社) , 05. 12月. 1987 (05. 12. 87) , 特許請求の範囲 , (ファミリーなし)	1, 2 3-18
Y A	J P , 59-100135 , A (日本合成ゴム株式会社) , 9. 6月. 1984 (09. 06. 84) , 特許請求の範囲 , (ファミリーなし)	1, 2 3-18

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000 年 12 月 7 日 (07.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/73853 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03F 7/037, C08G 73/10, C08L 79/08 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03502 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 板谷 博  
(22) 国際出願日: 2000 年 5 月 31 日 (31.05.2000) (ITATANI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒236-0005 神奈川県横  
(25) 国際出願の言語: 日本語 浜市金沢区並木 3 丁目 9 番 6 号 Kanagawa (JP). 松本  
(26) 国際公開の言語: 日本語 俊一 (MATSUMOTO, Shunichi) [JP/JP]; 〒248-0034  
(30) 優先権データ: 神奈川県鎌倉市津西二丁目 5 番 51 号 Kanagawa  
特願平 11/189469 1999 年 5 月 31 日 (31.05.1999) JP (JP). 板谷 太郎 (ITATANI, Tarou) [JP/JP]. 坂本 統徳  
特願 2000/105593 2000 年 2 月 16 日 (16.02.2000) JP (SAKAMOTO, Tsunenori) [JP/JP]. ゴルバドカースチ  
エーター (GORWADKAR, Sucheta) [JP/IN]. 古室 昌徳  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 (KOMURO, Masanori) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つく  
ピーアイ技術研究所 (PI R&D CO., LTD.) [JP/JP]; ば市梅園 1-1-4 通商産業省工業技術院電子技術総  
〒236-0004 神奈川県横浜市金沢区福浦一丁目 1 番 横 合研究所内 Ibaraki (JP).  
浜金沢ハイテクセンタービル 5F Kanagawa (JP). (74) 代理人: 谷川 英次郎 (TANIGAWA, Hidejiro); 〒102-  
0072 東京都千代田区飯田橋 4 丁目 5 番 12 号 岩田ビル 6  
階 谷川国際特許事務所内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING POLYIMIDE PATTERN USING PHOTSENSITIVE POLYIMIDE AND COMPOSITION FOR USE THEREIN

(54) 発明の名称: 感光性ポリイミドを用いたポリイミドパターンの形成方法及びそのための組成物

(57) Abstract: A positive-type photosensitive polyimide composition comprising a photolytically acid-generating agent and a solvent-soluble polyimide which is obtained by the polycondensation of at least one aliphatic tetracarboxylic acid dianhydride and/or alicyclic tetracarboxylic acid dianhydride and at least one aliphatic tetracarboxylic acid diamine and/or alicyclic tetracarboxylic acid diamine and exhibits positive-type photosensitivity in the presence of the photolytically acid generating agent; and a method for forming a negative-type polyimide pattern comprising irradiating an electron beam to a coating of the above polyimide in the absence of the photolytically acid-generating agent.

(57) 要約:

紫外線又は電子線のような短波長の照射エネルギーにより、高解像度の現像が可能な、ポジ型又はネガ型感光性を有する感光性ポリイミド材料に関する。本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物は、少なくとも 1 種の脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物及び／又は脂環式テトラカルボン酸ジ無水物と、少なくとも 1 種の脂肪族ジアミン及び／又は脂環式ジアミン及び／又はジアミノシロキサンとの重縮合した溶剤可溶のポリイミドであって、光酸発生剤の存在下にポジ型感光性を示す溶剤可溶のポリイミドと、光酸発生剤とを含む。また、上記のポリイミドは、光酸発生剤の非存在下で、電子線を照射すれば、ネガ型に感光性を示すので、上記のポリイミドを用いたネガ型ポリイミドパターンの形成方法が提供される。



WO 00/73853 A1



(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明細書

感光性ポリイミドを用いたポリイミドパターンの形成方法及びそのための組成物

## 技術分野

本発明は、感光性ポリイミドを用いたポリイミドパターンの形成方法及びその  
5 ための組成物に関する。本発明は、半導体、ハードディスクドライブ等の薄膜磁  
気ヘッド及び液晶ディスプレイ等の微細加工等に有用である。

## 背景技術

LSI等の半導体集積回路、及びハードディスクドライブ等の薄膜磁気ヘッド  
及び液晶ディスプレイを始めとする各種の電子部品は、リソグラフィ技術を用  
10 いた超微細加工が施され、その加工工程には、フォトリジストが広く利用されて  
いる。

電子機器の高密度、高性能化と共に、多機能化、多様化も要求され、フォトレ  
ジストパターンはサブミクロンのオーダーまで微細化されている。

そのために、照射光の光源は、水銀灯のg線(436nm)から、i線(36  
15 5nm)へ、更にはKrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレ  
ーザー(193nm)の短波長側へとシフトしている。

超短波長の光透過性に優れ、高感度、高解像度を有し、かつ微細加工のための  
エッチング耐性を有するフォトリジスト材料がいくつか提案されている。

従来のノボラック型からアクリル酸エステル、ポリビニルフェノールの脂環式  
20 化合物等と高いT<sub>g</sub>をもつ脂肪族化合物がこれまでに提案されている。しかし、  
ポジ型フォトリジストとしてアルカリ現像性、基板密着性、ドライエッチング耐  
性等の特性が要求され、標準品としての実用性のあるフォトリジストは未だ利用  
されていない。

ポリイミドは、耐熱性、機械的強度、電氣的絶縁特性に優れ、近年高度の信頼  
25 性が要求される半導体分野への応用が行われるようになった。ポリイミドの半導  
体への適用は、パッシベーション膜、バッファコート膜、アルファ線遮蔽膜、層  
間絶縁膜等が知られており、従来のネガ型感光性ポリイミドから、アルカリ溶液  
で現像可能なポジ型感光性ポリイミドが要求されるようになった。

不安定なポリイミド中間体であるポリアミック酸を用い、そのエステル系の誘導体にしてポジ型感光性をもたせる試みもあるが、保存安定性が悪く、イミド化を行うための反応で350℃以上の温度が必要となり、半導体積層用には歪みを生ずる等の課題が残されている（Y. Yamaoka et al.: J. Photopolym. Sci. Tech. Vol. 9 293(1996)）。

本願出願人は、先に感光性ポリイミド組成物を開発し特許出願した（W099/19771）。この感光性ポリイミド組成物は、光酸発生剤と、該光酸発生剤の存在下にポジ型感光性を示す溶剤可溶のポリイミドとを含むポジ型感光性ポリイミド組成物であり、有機溶剤に可溶で、しかも接着性、耐熱性、機械的特性及びフレキシブル性に優れ、光照射によってアルカリ可溶の高感度ポジ型フォトレジストの特性を示す感光性ポリイミド組成物である。

しかしながら、W099/19771 に開示されている感光性ポリイミド組成物では、短波長の光や電子線で選択露光することにより高解像度のパターンを作製しようとすると、必ずしも満足できる解像度は達成できなかった。

#### 発明の開示

従って、本発明の目的は、Hg線のi線（365nm）、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）のような短波長の光や電子線で選択露光することにより高解像度のパターンを形成することができる、ポリイミド薄膜パターンの形成方法を提供することである。

本願発明者らは、鋭意研究の結果、W099/19771 には開示されていない、脂肪族又は脂環式テトラカルボン酸ジ無水物と、脂肪族若しくは脂環式ジアミン又はジアミノシロキサンとの重縮合により得られるポリイミドが、短波長の光や電子線で選択露光することにより高解像度でパターン形成することができることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、少なくとも1種の脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物及び／又は脂環式テトラカルボン酸ジ無水物と、少なくとも1種の脂肪族ジアミン及び／又は脂環式ジアミン及び／又はジアミノシロキサンとの重縮合した溶剤可溶のポリイミドであって、光酸発生剤の存在下にポジ型感光性を示す溶剤可溶の

- ポリイミドと、光酸発生剤とを含むポジ型感光性ポリイミド組成物を提供する。また、本発明は、基板上に薄膜状に塗布された上記本発明の組成物中のポリイミドに対し、光酸発生剤の存在下に光を照射した後、その照射域をアルカリ性現像液で除去する、ポリイミドパターンの形成方法を提供する。さらに、本発明は、基板上に、上記本発明のポリイミド組成物から成る感光層を形成する工程と、該感光層に波長365nm以下の光線を選択的に照射する工程と、前記感光層に熱処理を施す工程と、熱処理後の感光層を現像処理し、感光層の所定の領域を選択的に除去する工程を含む、ポジ型感光性ポリイミドパターン形成方法を提供する。さらに、本発明は、上記本発明のポリイミドのポジ型フォトリソグラフィ材料としての用途を提供する。さらに、本発明は、基板上に上記本発明の組成物中のポリイミドを塗布した後、所望のパターンの化学線露光を行い、次いでアルカリ性溶液で現像して、非照射部分を溶出するネガ型ポリイミドパターンの形成方法を提供する。さらに、本発明は、上記本発明の組成物中のポリイミドのネガ型フォトリソグラフィ材料としての用途を提供する。
- 本発明の方法によれば、Hg線のi線(365nm)、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)のような短波長の光や電子線で選択露光することにより高解像度のパターンを形成することができる。本発明の方法に用いられる感光性ポリイミドは、アルカリ性現像溶液に対して溶解性に優れると共に、十分なドライエッチング耐性を備えている。さらに、ポリイミドの優れた性質である、優れた絶縁性及び耐熱性を有している。従って、半導体、ハードディスクドライブ等の薄膜磁気ヘッド及び液晶ディスプレイ等の微細加工等に有利である。

#### 発明を実施する最良の形態

- 本発明の方法に用いられるポリイミドは、少なくとも1種の脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物及び／又は脂環式テトラカルボン酸ジ無水物と、少なくとも1種の脂肪族ジアミン及び／又は脂環式ジアミン及び／又はジアミノシロキサンとの重縮合した溶剤可溶のポリイミドであって、光酸発生剤の存在下にポジ型感光性を示す溶剤可溶のポリイミドである。

なお、このポリイミドは、光酸発生剤の存在下で光照射した場合には、ポジ型感光性を示し、光酸発生剤の非存在下（存在していても支障はないが）で電子線照射した場合にはネガ型感光性を示す。

ここで、「脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物」とは、ポリイミドの主鎖を構成する部分が脂肪族構造から成るテトラカルボン酸ジ無水物を意味し、脂肪族構造の炭素数は1～15が好ましい。なお、該脂肪族構造は、直鎖状でも分枝状でもよく、脂肪族構造には酸素原子（エーテル、ケトン等）及び／又は窒素原子（第2級、第3級、第4級アミン等）及び／又はイオウ原子（スルフィド、ジスルフィド、チオエーテル、チオカルボニル等）が含まれていてもよい。従って、本明細書及び請求の範囲における「脂肪族」（脂肪族ジアミンの場合も含めて）には、これらの異原子を含むものも包含される。これらの異原子の数は、1～3個程度が好ましい。脂肪族は、飽和脂肪族が好ましい。側鎖の部分には、本発明の効果に悪影響を与えない他の構造が含まれていてもよいが、側鎖の部分も含めて、脂肪族（ただし、上記した酸素原子及び／又は窒素原子及び／又はイオウ原子が含まれていてもよい）及び／又は後述の脂環式構造（ただし、上記した酸素原子及び／又は窒素原子及び／又はイオウ原子が含まれていてもよい）のみから成るテトラカルボン酸ジ無水物が最も好ましい。

「脂環式テトラカルボン酸ジ無水物」とは、ポリイミドの主鎖を構成する部分が脂環式炭化水素から成るテトラカルボン酸ジ無水物を意味し、該脂環式部分の炭素数は3～20が好ましい。なお、脂環式部分には酸素原子（エーテル、ケトン等）及び／又は窒素原子（第1級、第2級、第3級、第4級アミン等）及び／又はイオウ原子（スルフィド、ジスルフィド、チオエーテル、チオカルボニル等）が含まれていてもよい。従って、本明細書及び請求の範囲における「脂環式」（後述の脂環式ジアミンの場合も含めて）には、これらの異原子を含むものも包含される。これらの異原子を含む場合には環は複素環となる。これらの異原子の数は、1～3個程度が好ましい。該脂環式部分は、飽和脂環式部分が好ましく、とりわけ炭素数4～8の飽和脂環式部分が好ましい。また、ポリイミドの主鎖を構成する部分は、脂環式構造及び／又は上記脂肪族構造のみから成るもの（ただ

し、上記した酸素原子及び／又は窒素原子及び／又はイオウ原子が含まれていてもよい）が好ましい。側鎖の部分には、本発明の効果に悪影響を与えない他の構造が含まれていてもよいが、側鎖の部分も含めて、脂環式構造（ただし、上記した酸素原子及び／又は窒素原子及び／又はイオウ原子が含まれていてもよい）及び／又は上述の脂肪族構造（ただし、上記したように酸素原子及び／又は窒素原子及び／又はイオウ原子が含まれていてもよい）及び／又は後述のシロキサン構造のみから成るテトラカルボン酸ジ無水物が最も好ましい。

なお、ポリイミドの主鎖を構成する部分が、脂環式構造の環上に脂肪族基が結合した構造から成るテトラカルボン酸ジ無水物も好ましく採用できる。この場合、脂環式構造及び脂肪族基としては、それぞれ上記のものが好ましい。このように主鎖を構成する部分が、脂環式構造と脂肪族構造から成るものも、本明細書及び請求の範囲において「脂環式」に包含される（ジアミンの場合も）。

本発明に用いられるポリイミドを構成するテトラカルボン酸ジ無水物の好ましい例として（モノマーで記載）、飽和脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、ビスクロ(2,2,2)-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸ジ無水物及び5-(2,5-ジオキソ-テトラフルフリル)-3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物を挙げることができる。これらは単独でも2種以上を組み合わせても採用することができる。

上記テトラカルボン酸ジ無水物は、単独で又は組み合わせて採用することができる。

本発明に用いるポリイミドを構成するテトラカルボン酸ジ無水物の特に好ましい例（モノマーで記載）として、飽和脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、とりわけシクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸ジ無水物及びシクロブタンテトラカルボン酸ジ無水物を挙げることができる。これらは単独でも2種以上を組み合わせても採用することができる。これらの化合物は、分子中に二重結合を含まないため極超短波長の紫外線照射に対して高い光透過性を示し、更にポジ型フォトレジスト材料として高感度、高解像性を与える。

本発明の方法に用いられるポリイミドを構成する「脂肪族ジアミン」とは、ポ



- リイミドの主鎖を構成する部分が脂肪族構造から成るジアミンを意味し、脂肪族構造の炭素数は1～15が好ましい。なお、該脂肪族構造は、直鎖状でも分枝状でもよく、脂肪族構造には酸素原子（エーテル、ケトン等）及び／又は窒素原子（第1級、第2級、第3級、第4級アミン）が含まれていてもよい。これらの異原子の数（ジアミンを構成するために必須的に含まれる2個の窒素原子以外）は、
- 5 1～3個程度が好ましい。また、ポリイミドの主鎖を構成する部分は、脂肪族及び／又は後述の脂環式構造及び／又は後述のシロキサン構造のみから成るもの（ただし、上記した酸素原子及び／又は窒素原子及び／又はイオウ原子が含まれていてもよい）が好ましい。側鎖の部分には、本発明の効果に悪影響を与えない他の構造が含まれていてもよいが、側鎖の部分も含めて、脂肪族（ただし、上記した酸素原子及び／又は窒素原子及び／又はイオウ原子が含まれていてもよい）及び／又は後述の脂環式構造（ただし、上記した酸素原子及び／又は窒素原子及び／又はイオウ原子が含まれていてもよい）及び／又は後述のシロキサン構造のみから成るジアミンが最も好ましい。
- 10
- 15 本発明の方法に用いられるポリイミドを構成する「脂環式ジアミン」とは、ポリイミドの主鎖を構成する部分が脂環式炭化水素から成るジアミンを意味し、脂環式部分の炭素数は3～15が好ましい。なお、脂環式部分には酸素原子（エーテル、ケトン等）及び／又は窒素原子（第1級、第2級、第3級、第4級アミン等）及び／又はイオウ原子（スルフィド、ジスルフィド、チオエーテル、チオカルボニル等）が含まれていてもよい。これらの異原子を含む場合には環は複素環となる。これらの異原子の数は（ジアミンを構成するために必須的に含まれる2個の窒素原子以外）1～6個程度が好ましい。脂環式部分は、飽和脂環式部分が好ましく、とりわけ炭素数4～8の飽和脂環式部分が好ましい。側鎖の部分には、
- 20 本発明の効果に悪影響を与えない他の構造が含まれていてもよいが、側鎖の部分も含めて、脂環式構造（ただし、上記した酸素原子及び／又は窒素原子及び／又はイオウ原子が含まれていてもよい）及び／又は上述の脂環式構造（ただし、上記した酸素原子及び／又は窒素原子及び／又はイオウ原子が含まれていてもよい）及び／又は後述のシロキサン構造のみから成るジアミンが最も好ましい。なお、
- 25

テトラカルボン酸ジ無水物の説明で上記した通り、「脂環式」には、主鎖を構成する部分が、脂環式構造の環上に脂肪族基が結合した構造から成るテトラカルボン酸ジ無水物も包含される。

本発明の方法に用いられるポリイミドを構成する「ジアミノシロキサン」は、  
5 ポリイミドの主鎖を構成する部分が、シロキサン構造から成るジアミンを意味する。シロキサン構造のケイ素原子の数は、1～50程度が好ましい。シロキサン構造中の各ケイ素原子は、1又は2個の低級(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキル基及び／又は低級(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルコキシ基で置換されていてもよい。また、シロキサン構造の他に、上記した脂肪族部分及び／又は脂環式部分を含んでいてもよく、本発明の効果に悪  
10 影響を与えない他の構造を、とりわけ側鎖に含んでいてもよい。

上記ジアミンは、単独でも2種以上を組み合わせても採用することができる。

本発明の方法に用いるジアミンの好ましい例として(モノマーで記載)、1、  
3-ビス(3-アミノメチル)シクロヘキサン、4、4'-ジアミノ-ジシクロ  
ヘキシル-メタン、ビス(2-アミノエトキシ)エタン、N,N-ビス(3-ア  
15 ミノプロピル)メチルアミン、エチレンジアミン、2、2'-ジアミノジエチル  
ジスルフィド、1、4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、3、4-ビス  
(3-アミノプロピル)2、4、8、10-テトラオキサ[5,5]ウンデカン、  
ジアミノシロキサン、トランス-1、4-ジアミノシクロヘキサン、1、3-ジ  
アミノ-2-ヒドロキシプロパン及び3(4)、8(9)-ビス(アミノエチル  
20 )トリシクロ[5、2、1、0]デカンを挙げることができ、これらは単独でも  
2種以上を組み合わせても用いることができる。

さらに、本発明の方法に用いるジアミンの好ましい例として(モノマーで記載)  
)、ジアミノシロキサン、例えば、1、3-ビス(3-アミノプロピル)テトラ  
メチルジシロキサン(分子量:248.5)、両末端ジアミノシロキサン(アミ  
25 ン価:300-500)を用いた脂肪族ポリイミドは、半導体基板に対して密着  
性が良い。

さらに、上記脂肪族若しくは脂環式ジアミン又はジアミノシロキサンが、ジスルフィド部分を含んでいる場合には、ジスルフィドが酸と反応して容易にチオー

ルになるため、高感度、高解像性の画像が形成される。ジスルフィド部分を含むジアミンの好ましい例として、例えばジアミノジエチルジスルフィドのような、炭素数1～6のアルキル基を含むジアミノジアルキルジスルフィドを挙げることができる。

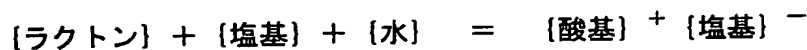
- 5      本発明の方法に使用される脂肪族ジアミンとして、特に好ましくは、脂肪族ジスルフィド、及び／又は、ジアミノシロキサンであり、これらを含むポリイミドは、高感度、高解像性の画像を形成する。

10      本発明の方法に用いられるポリイミドは、溶剤可溶である。ここで、「溶剤可溶」とは、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に、5重量%以上、好ましくは10重量%以上の濃度で溶解することを意味する。

本発明の方法に用いられるポリイミドの分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量として5000～10万が好ましく、さらに好ましくは5000～5万である。重量平均分子量が5千～10万の範囲内にあると、良好な溶剤可溶性と膜形成性、膜強度及び絶縁性を達成することができる。

- 15      本発明の方法に用いられるポリイミドは、好ましくは、酸触媒の存在下に、上記テトラカルボン酸ジ無水物と上記ジアミンのモル比が1：（0.95～1.05）での割合で混合され、有機溶媒中、酸触媒の存在下に140～200℃、好ましくは150～180℃に加熱して合成することができる。生成する水は、溶媒中に混合したトルエン、キシレン、デカリン等と共沸することによって反応系  
20      外に除かれる。

本発明の方法に用いられるポリイミドは、酸触媒として、ラクトンと塩基と水の次の平衡反応を利用した触媒系を用いることを特長とする方法により製造することができる。



- 25      この $\{\text{酸基}\} + \{\text{塩基}\}^-$ 系を触媒として、140～180℃に加熱してポリイミド溶液を得る。生成する水は、トルエンと共沸させて反応系外へ除く。反応系のイミド化が終了した時点で、 $\{\text{酸基}\} + \{\text{塩基}\}^-$ はラクトンと塩基になり、触媒作用を失うと同時にトルエンと共に反応系外へ除かれる。この方法により製

造されるポリイミド溶液は、上記触媒物質が、反応後のポリイミド溶液に含まれないため高純度のポリイミド溶液として、そのまま工業的に使用可能となる。

上記イミド化反応に使われる反応溶媒は、上記したトルエンに加え、極性の有機溶媒が使用される。これらの有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素等があげられる。

また、ラクトンとしてはγ-バレロラクトンが好ましく、塩基としてはピリジン及び／又はメチルモルフォリンが好ましい。

上記イミド化反応に供するテトラカルボン酸ジ無水物とジアミンとの混合比率（酸／ジアミン）は、モル比で1.05～0.95程度が好ましい。また、反応開始時における反応混合物全体中の酸ジ無水物の濃度は4～16重量％程度が好ましく、ラクトンの濃度は0.2～0.6重量％程度が好ましく、塩基の濃度は0.3～0.9重量％程度が好ましく、トルエンの濃度は6～15重量％程度が好ましい。また、反応時間は特に限定されず、製造しようとするポリイミドの分子量等により異なるが、通常2～10時間程度である。また、反応は攪拌下に行なうことが好ましい。

なお、ラクトン及び塩基から成る2成分系触媒を用いたポリイミドの製造方法自体は公知であり、例えば米国特許第5,502,143に記載されている。

また、希釈剤として、アセトン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、及びブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、ガンマブチロラクトン、及び3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ジオキサン、ジオキソラン等の環状エーテル化合物等を挙げることができる。

さらに、近年、低毒性溶媒への代替溶媒として着目されているメチルプロピオン酸メチル等のプロピオン酸誘導体、乳酸エチル等の乳酸エステル類、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の溶媒も使用することができる。

前述の溶媒は、単独で、または混合物の形で使用してもよい。また、これらの溶媒に、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコールを適量含有させてもよい。

本発明の方法に用いられるポリイミドは、1種類のテトラカルボン酸ジ無水物と1種類のジアミンとから成っていてもよいが、テトラカルボン酸ジ無水物及び  
5 ジアミンの少なくともいずれか一方を2種以上とし、全体で3成分系以上の共重合体とすることにより、所望の性質、例えば光透過性、高解像性、基板との密着性、アルカリ現像性、ドライエッチング耐性等を付与し、それによって改質することが可能である。この場合、ランダム共重合体では、製造されるポリイミドの性質を任意に制御することが困難なため、ポリイミドの改質が通常、困難である。  
10 一般に、ブロック共重合によってポリイミドの改質が行われる。

上記のイミド化反応を、異なる酸ジ無水物及び／又は異なるジアミンを用いて逐次的に2段階行なうことにより、ブロック共重合ポリイミドを製造することができる。従来のポリアミック酸を経由するポリイミドの製造方法によれば、共重合体はランダム共重合体しか製造できなかった。任意の酸及び／又はジアミン成分を選択してブロック共重合ポリイミドを製造することができるので、上記の  
15 ような所望の性質又は機能をポリイミドに付与することができる。本発明の方法では、このような共重合ポリイミドを好ましく採用することもできる。

ブロック共重合ポリイミドを製造する場合の好ましい方法として、上記のラクトンと塩基により生成した酸触媒を用いて、ジアミンとテトラカルボン酸ジ無水物のいずれかの成分を多量にして、ポリイミドオリゴマーとし、ついでジアミン  
20 及び／又はテトラカルボン酸ジ無水物を加えて（全ジアミンと全テトラカルボン酸ジ無水物のモル比は、1.05—0.95である）2段階重縮合する方法を挙げることができる。

脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、ジアミノシロキサン、脂肪族ジスルフィド  
25 を含有するブロック共重合ポリイミドは、特にサブミクロンの光解像度を示すフォトリソグラフィ材料として使用される。

ブロック共重合ポリイミドを、高解像性、緻密な解像性をもたせるためには、上記の組成の外に、歪みのある基、例えばスピロ環基、を含有した非結晶性脂肪

族又は脂環式ブロック共重合ポリイミドとし、光分解性を促進することができる。  
また、ポリイミド分子中に窒素、酸素等の極性元素をもった化合物を含有させる  
ことによって、アルカリ現像性を促進することができる。

5       なお、本発明の方法に用いるポリイミドは、短波長の光又は電子線の透過性を  
高めるために、共役二重結合及び芳香族構造を実質的に含まないことが好ましい。  
ここで、「実質的に含まない」とは、高解像度のパターンを形成するという本発  
明の目的に支障が出ない程度を意味し、通常、共役二重結合又は芳香族構造を有  
するモノマーの使用量は、ポリイミド全体に対して、10モル%以下が好ましく、  
5モル%以下がさらに好ましく、0モル%が最も好ましい。

10       また、本発明の方法に用いるポリイミドは、フェノール性水酸基、カルボキシ  
ル基、チオフェノール基若しくはスルホン酸基又は上記光酸発生剤により生じる  
酸によってこれらの基を生じる、これらの基の誘導基を有していてもよいが、従  
来の感光性ポリイミドとは異なり、適切な現像液を使用することにより、このよ  
うな基がなくても感光性を有するものである。

15       上記したポリイミドをポジ型感光性ポリイミドとして用いる場合には、光酸発  
生剤が併用される。ここで、光酸発生剤とは、光線又は電子線の照射を受けると  
酸を発生する化合物である。酸の作用により、ポリイミドは分解されてアルカリ  
可溶性になるので、本発明で採用される光酸発生剤は特に限定されず、光線又は  
電子線の照射を受けると酸を発生するいずれの化合物をも用いることができる。  
20       好ましい光酸発生剤として、ナフタレン骨格やジベンゾチオフェノン骨格を有す  
るオニウム塩やスルホネート、スルフォニル、スルファミド化合物を挙げること  
ができる。

25       光酸発生剤として用いられる感光性キノンジアジド化合物としては、1、2-  
ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホン酸、1、2-ナフトキノーン-2-ジ  
アジド-4-スルホンの低分子芳香族ヒドロキシ化合物、例えば2、3、4-トリ  
ヒドロキシベンゾフェノン、1、3、5-トリヒドロキシベンゼン、2-及  
び4-メチルフェノール、4、4'-ヒドロキシプロパンのエステルを挙げ  
ることができる。

また、光酸発生剤として用いられるオニウム塩としては、アリールジアゾニウム塩、例えば4（N-フェニル）アミノフェニルジアゾニウム塩、ジアリールハロニウム塩、例えばジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、例えばビス〔4—（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィド、ビスヘキサフルオロアンチモナートを挙げることができる。

これらの光酸発生剤は、ポリイミド樹脂成分に対して5～50重量%の割合で添加することが好ましい。なお、基板状に形成されるポリイミド膜の膜厚が小さい場合には、上記範囲内で少量用いることが通常好ましい。

本発明の感光性ポリイミド組成物は、基材上に適用するのに適した、溶液の形態にあることができる。この場合、溶剤としては、イミド化反応の溶媒として用いられる、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素等の極性溶媒を用いることができる。溶液中のポリイミドの濃度は5重量%～50重量%が好ましく、さらに好ましくは10重量%～40重量%である。なお、上記のラクトンと塩基から成る触媒系を用いた直接イミド化反応により得られるポリイミドは、極性溶媒中に溶解された溶液の形態で得られ、しかも、ポリイミドの濃度も上記の好ましい範囲内で得られるので、上記方法により製造されたポリイミド溶液をそのまま好ましく用いることができる。もっとも、所望により、製造されたポリイミド溶液を希釈剤により、さらに希釈することができる。希釈剤としては、溶解性を著しく減じないような溶剤、例えば、ジオキサン、ジオキソラン、ガンマ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、アニソール、酢酸エチル等があげられるが、特にこれらに限定されない。

本発明の組成物は、それぞれの最終用途に適合するために、本発明の感光性ポリイミドに光増感剤を付与してパターン解像の感度を高めることができる。この光増感剤としては、特に限定されないが、例えば、ミヒラーケトン、ベンゾインエーテル、2-メチルアントラキノン、ベンゾフェノン、安息香酸エステル等が用いられる。さらに、通常の感光性ポリイミドの中に添加される改質剤、例えば、

カップリング剤、可塑剤、膜形成樹脂、界面活性剤、安定剤、スペクトル感度調節剤等を添加してもよい。とりわけ、基板に対するポリイミドの密着性がよくない場合には、カップリング剤、特に例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン等のシランカップリング剤を添加することにより基板への密着性を良好にすることができ、フォトリソグラフィ用材料として利用可能になる。この場合、シランカップリング剤の添加量は、ポリイミドに対して、2~0.5重量%程度が適当である。

溶液の形態にある本発明の感光性ポリイミド組成物を基材上に塗布し、乾燥し、選択露光し、現像することにより、基材上に任意のパターンを有するポリイミド膜を形成することができる。あるいは、ポリイミド組成物から押出し法等の常法によりポリイミドフィルムを形成し、これを基材上に接着し、選択露光し、現像することによっても、基材上に任意のパターンを有するポリイミド膜を形成することができる。このようなポリイミド膜は、耐熱性及び絶縁性を有するので、半導体装置等の絶縁膜又は誘電層としてそのまま利用することができるし、また、基材を選択エッチングするためのフォトレジストとして利用することもできる。なお、本明細書では、半導体装置等の絶縁膜又は誘電層としてそのまま利用する場合と、基材を選択エッチングするためのフォトレジストとして利用する場合を含めて、上記ポリイミドを「フォトリソグラフィ材料」と呼ぶ。もっとも、現像後のパターン化ポリイミド膜を絶縁膜又は誘電層としてそのまま利用し、基材を選択エッチングしない場合であっても、本明細書において便宜的に「フォトレジスト」又は「レジスト」ということがある。

感光性ポリイミドが使用される基材としては、半導体ディスク、シリコンウエハー、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガラス、セラミック、銅箔、プリント基板等を例示することができる。

被覆は、通常、浸漬、噴霧、ロール塗り、又はスピンコーティング等の方法によって行われる。また、接着フィルムは、通常熱圧着することによって、均一な被膜製品とすることができる。



以下、本発明のポジ型感光性脂肪族／脂環式ポリイミドを用いたパターン形成方法の好ましい態様について記載する。

上記のような有機溶媒に溶解したフォトレジストのワニス回転塗布法やディッピング法等で所定の基板上に塗布した後、150℃以下、より好ましくは70～100℃で乾燥して、フォトレジスト膜を形成する。なお、ここで用いる基板としては、例えばシリコンウェハ、ブランクマスク、GaAs, AlGaAs等のIII-V族化合物半導体ウェハ等を挙げることができる。また、クロム又は酸化クロム蒸着マスク、アルミ蒸着基板、IBPSGコート基板、PSGコート基板、SOGコート基板、カーボン膜スパッタ基板等を使用してもよい。また、塗布、乾燥後の膜厚は、0.2μm～200μm程度が好ましい。

ついで、所定のマスクパターンを介して、化学線を照射するか、またはフォトレジスト膜表面に化学線を直接走査させて、フォトレジスト膜を露光する。ここでの化学線としては、例えば、低圧水銀ランプのi線、h線、g線、キセノンランプ光、KrFやArF等のエキシマレーザー光のような深紫外線等の各種紫外線、X線、電子線、ガンマ線、中性子線、およびイオンビーム等が使用されるが、短波長であるi線、KrF, ArFのエキシマレーザーを用いた露光に、本発明の感光性組成物の効果が最も発揮される。すなわち、本発明の効果は、波長365nm以下、特に250nm未満（例えば、KrF, ArFのエキシマレーザー）を用いた露光に、本発明の感光性組成物の効果が最も発揮される。露光量は、ポリイミドによる光線の吸収率や、光線の種類、作製しようとするパターンの種類等に応じて、ルーチンな実験を行うことにより適宜設定できるが、紫外線を用いる場合、通常、100～3000 mJ/cm<sup>2</sup>程度である。

続いて、熱板上やオープン中での加熱あるいは赤外線照射等により、フォトレジスト膜に50～150℃、好ましくは60～120℃の熱処理（ベーク）を適宜実施す。熱処理温度が50℃未満であると、光酸発生剤により生じた酸を、酸により分解する置換基を有する化合物と十分に反応できないおそれがあり、一方、150℃を超えると、フォトレジスト膜の露光部及び未露光部にわたって、過度の分解や硬化が発生するおそれがあるからである。かかるベークによって、フォ

トレジスト膜の露光部においては、露光によって発生した酸が触媒として作用して、酸により分解する置換基を有する化合物と反応する。すなわち、酸により分解する置換基を有する化合物は、その置換基が分解してアルカリ可溶性の化合物に変化する。なお、場合によっては、室温においても十分な長時間放置することにより、前記の露光後ベークと同様の効果を得ることができる。

5 ついで、ベーク後のフォトレジスト膜をアルカリ現像液を用いて浸漬法、スプレー法にしたがって現像処理することで、フォトレジスト膜の露光部を選択的に溶解除去し、所望のパターンを得る。ここで現像液として用いるアルカリ溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、およびメタケイ酸ナトリウム等の水溶液のような無機アルカリ水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリメチルヒドロキシアニモニウムヒドロキシド水溶液、エタノールアミン水溶液等の様な有機アルカリ水溶液、これらにアルコール類、界面活性剤等を添加した水溶液等を挙げることができる。

15 本発明の感光性組成物は、アルカリ溶解性が極めて良好であるので、これを用いたレジストパターンにはクラックや表面あれが生じることはなく、パターンが倒壊することもない。しかも、高い再現性をもってパターンを形成することができる。これに加えて、得られるパターンは、極めて解像性が良好であり、例えば、このレジストパターンをエッチングマスクとしたドライエッチングで、露出した基板等にサブミクロン程度の超微細なパターンを忠実に転写することができる。

20 なお、上記の工程以外の他の工程が付加されても何ら差し支えなく、例えば、フォトレジスト膜の下地としての平坦化層形成工程、レジスト膜と下地との密着性向上のための前処理工程、レジスト膜の現像後に現像液を水などで除去するリンス工程、ドライエッチング前の紫外線の再照射工程等を適宜実施することが可能である。

25 以上のように、本発明の感光性組成物においては、ポリマーの主鎖に脂肪族又は脂環式化合物、とりわけ脂環式化合物を組み込んでいるので、透明性を損なうことなく、ドライエッチング耐性を著しく向上させることができた。なお、従来より、レジスト用樹脂として、クレゾールノボラックやポリヒドロキシスチレン

等のベンゼン環を用いた樹脂が用いられていたが、これらの樹脂は、極超短波の紫外線に対して、透明性が良くなかった。

また、本発明のポリイミドの重合体の主鎖に脂肪族又は脂環式化合物、とりわけ脂環式化合物を導入しているので極超短波の紫外線に対する透明性とドライエッチング耐性とを同時に満足することができる。

ブロック共重合ポリイミド化合物の更なる利点は、分子主鎖中にエーテル結合、アミン結合、ジスルフィド結合を導入することによって、光酸発生剤によって分子鎖が切断したレジスト部分のアルカリに対する溶解性を促進し、レジスト解像性が更に改善されることである。

従って、本発明に係わる感光性組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成し、化学放射線の照射（露光）、加熱（ベーキング）、およびアルカリ現像処理を施すことにより、良好なパターンプロファイルを有する微細なレジストパターンを形成でき、ひいてはこのレジストパターンをマスクとして基板等をドライエッチングすることにより、パターンのだれ等を生じることなく基板等に忠実に転写エッチング加工できる。

選択露光後、パターンはフォトレジスト層の照射域を、アルカリ水溶液性の現像液で感光性層を処理することにより、照射域の部分を取り除く事ができる。これら処理は、例えば、浸漬するか又は加圧噴霧することにより基材の露光部分を溶出させることによって可能となる。

これらの現像時間は、露光エネルギー、現像液の強さ、現像の形式、予備乾燥温度、及び現像剤の処理温度等に依存する。一般には、浸漬現像においては、1～10分間程度であり、噴霧現像処理では10～40秒間程度である。現像は、不活性溶剤、例えばイソプロパノール、又は脱イオン水中への浸漬又はそれらの噴霧によって停止される。

本発明のポジ型感光性ポリイミドは、0.2～50ミクロンの層の厚さを有するポリイミド被膜、及び鋭い輪郭のつけられたレリーフ構造を作ることができる。本発明の感光性ポリイミドは、完全な線状ポリイミドから出来ているため水や熱に対して変化せず、保存安定性が良い。従って、感光性フィルムとして使用可能

である。また、パターンの現像後は、従来のポリアミック酸分子のようなポスト  
ベーク温度250～450℃の加熱処理は必要でなく、120～200℃の加熱  
乾燥によって、溶剤を飛散させるだけでよい。また、パターン形成後のポリイミ  
ド膜は、強靱で高温耐熱性、機械的特性に優れている。

- 5 ポジ型感光性ポリイミドも、分子量及び分子量分布によって解像度、及び感光  
性感度が異なり、またポリイミドの耐熱性、耐薬品性、機械的強度が異なる。分  
子量が大きく、カルボン酸含量の小さい程、現像時間、アルカリ液の浸漬時間が  
長くなる傾向にある。また、耐熱性、耐薬品性、機械的強度については、ポリス  
チレン換算重量平均分子量が5,000～100,000、好ましくは10,000～50,000のポリ  
10 イミドが良好な結果を示す。

上記したポリイミドは、電子線等の化学線で選択露光した場合には、ネガ型の  
感光性を示す。以下、ネガ型感光性のパターン形成法の好ましい態様について説  
明する。

- 上記のような有機溶媒に溶解したレジストのワニスを回転塗布法やディッピング  
15 グ法等で所定の基板上に塗布した後、150℃以下、より好ましくは80～120  
0℃で乾燥して、レジスト膜を形成する。なお、ここで用いる基板としては、例  
えばシリコンウェハ、ブランクマスク、GaAs, AlGaAs等のIII-V族化  
合物半導体ウェハ等を挙げることができる。また、クロム又は酸化クロム蒸着マ  
スク、アルミ蒸着基板、IBPSGコート基板、PSGコート基板、SOGコー  
20 ト基板、カーボン膜スパッタ基板等を使用してもよい。塗布後の乾燥膜厚は、通  
常、0.2～200μm程度が好ましい。

- ついで、所定のマスクパターンを介して、化学線を照射するか、またはレジス  
ト膜表面に化学線を直接走査させて、フォトレジスト膜を露光する。ここでの化  
学線としては、例えば、X線、電子線、ガンマ線、中性子線、およびイオンビー  
25 ム等が使用されるが、本発明のレジスト組成物の効果は、電子線で著しい。電子  
線を用いる場合、露光量は、ポリイミドによる電子線の吸収率や、作製しようと  
するパターンの種類等に応じて、ルーチンな実験により適宜設定可能であるが、  
通常、 $1\mu\text{C}/\text{cm}^2 \sim 1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度である。

続いて、熱板上やオープン中での加熱あるいは赤外線照射等により、フォトリソ膜に80～150℃、好ましくは80～120℃の熱処理（バーク）を適宜施す。ついで必要量の電子線を照射する。

5 ついで、照射レジスト膜をアルカリ現像液を用いて浸漬法で現像処理することで、レジスト膜の非露光部を選択的に溶解除去し、所望のパターンを得る。ここで現像液として用いるアルカリ溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、およびメタケイ酸ナトリウム等の水溶液のような無機アルカリ水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリメチルヒドロキシアモニウムヒドロキシド水溶液、エタノールアミン水溶液等の様な有機アルカリ水溶液、  
10 これらにアルコール類、界面活性剤等を添加した水溶液等を挙げることができる。

本発明の脂肪族／脂環式ポリイミド組成物は、アルカリ溶解性が極めて良好であるので、これを用いたレジストパターンにはクラックや表面あれが生じることはなく、パターンが倒壊することもない。しかも、高い再現性をもってパターンを形成することができる。これに加えて、得られるパターンは、極めて解像性が  
15 良好であり、例えば、このレジストパターンをエッチングマスクとしたドライエッチングで、露出した基板等にサブミクロン程度の超微細なパターンを忠実に転写することができる。なお、上記の工程以外の他の工程が付加されても何ら差し支えなく、例えば、レジスト膜の下地としての平坦化層形成工程、レジスト膜と下地との密着性向上のための前処理工程、レジスト膜の現像後に現像液を水など  
20 で除去するリンス工程、ドライエッチング前の紫外線の再照射工程等を適宜施すことが可能である。

また、本発明の脂肪族／脂環式ポリイミドの重合体の主鎖に脂肪族及び／又は脂環式化合物、とりわけ脂環式化合物を導入しているので極超短波光線に対する透明性とドライエッチング耐性とを同時に満足することができる。

25 脂肪族／脂環式ブロック共重合ポリイミド化合物の更なる利点は、分子主鎖中にエーテル結合、アミン結合、ジスルフィド結合を導入することによって、電子線照射によって分子間の架橋反応が起こりレジスト部分のアルカリに対する溶解性を減少し、レジスト解像性が更に改善されることである。

従って、本発明に係わる感光性組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成し、電子線の照射（露光）、加熱（ベーキング）、およびアルカリ現像処理を施すことにより、良好なパターンプロファイルを有する微細なレジストパターンを形成でき、ひいてはこのレジストパターンをマスクとして基板等をドライエッチングすることにより、パターンのだれ等を生じることなく基板等に忠実に転写エッチング加工できる。

露光後、パターンはレジスト層の非照射域を、アルカリ水溶液性の現像液で照射層を処理することにより、非照射域の部分を取り除く事ができる。これら処理は、例えば、浸漬することにより基材の非露光部分を溶出させることによって可能となる。

これらの現像時間は、露光エネルギー、現像液の強さ、予備乾燥温度、及び現像剤の処理温度等に依存する。一般には、浸漬現像においては、30秒～4分間が好ましい。現像は、不活性溶剤、例えばイソプロパノール、又は脱イオン水中への浸漬又はそれらの噴霧によって停止することができる。

本発明に用いられるネガ型脂肪族／脂環式ポリイミドは、0.05～1ミクロンの層の厚さを有するポリイミド被膜、及び鋭い輪郭のつけられたレリーフ構造を作ることができる。

本発明に用いられる脂肪族／脂環式ポリイミドは、完全な線状ポリイミドから出来ているため水や熱に対して変化せず、保存安定性が良い。従って、レジスト用フィルムとして使用可能である。また、パターンの現像後は、従来のポリアミック酸分子のようなポストベーク温度250～450℃の加熱処理は必要でなく、120～200℃の加熱乾燥によって、溶剤を飛散させるだけでよい。また、パターン形成後のポリイミド膜は、強靱で高温度耐熱性、機械的特性に優れている。

電子線によるネガ型感光性ポリイミドも、ポジ型感光性ポリイミドと同様、分子量及び分子量分布によって解像度、及び照射感度が異なり、またポリイミドの耐熱性、耐薬品性、機械的強度が異なる。

以下、実施例に基づき本発明をより詳しく説明する。

なお、種々の酸ジ無水物及びジアミンの組み合わせによって、特性のある感光

性ポリイミドが得られるから、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 参考例 1

ステンレススチール製の碁型攪拌器を取り付けた500mlのセパラブル3つ  
5 ロフラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。

ビスクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物（アルドリッチ社製品）26.2  
7g（0.125モル）、1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジ  
シロキサン（信越化学工業社製品、分子量248.5）6.21g（0.025  
モル）、 $\delta$ -バレロラクトン1.3g（0.013モル）、ピリジン2.1g（  
10 0.026モル）、 $\gamma$ -ブチロラクトン150g、トルエン50gを仕込んだ。

室温で窒素雰囲気下で180rpmで0.5時間攪拌した後、3,4-ビス（  
3-アミノプロピル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウン  
デカン（東京化成株式会社製品）17.72g（0.05モル）、1,4-ビス  
（3-アミノプロピル）ピペラジン（東京化成株式会社製品）10.02（0.  
15 05モル）、 $\gamma$ -ブチロラクトン100g、トルエン50gを加えた。1時間室  
温で攪拌後、180℃に昇温し、180rpmで4時間5分間攪拌した。反応中、  
トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であっ  
た。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー（東ソー製品）で  
20 測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、最多分子量M：24700、数平  
均分子量（Mn）17900、重量平均分子量（Mw）37800、Z平均分子  
量（Mz）93400、 $Mw/Mn=2.11$ 、 $Mz/Mn=4.67$ であった。  
この脂肪族共重合ポリイミド（19-53）の特性は、表1-1と表1-2に示  
す。

#### 25 参考例 2

参考例1と同様に操作した。

5（2,5-ジオキサ-テトラヒドロフルフルール）-3-メチル-3-シク  
ロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物（東京化成株式会社製品）52.85

g (0.2 モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(分子量248.5) 12.43 g (0.05 モル)、N,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン(東京化成株式会社製品) 7.26 g (0.05 モル)、 $\delta$ -バレロラクトン 2.0 g (0.02 モル)、ピリジン 3.2 g (0.04 モル)、 $\gamma$ -ブチロラクトン 15 g、トルエン 70 g を仕込んだ。

窒素雰囲気下で 180 rpm で 1 時間室温で攪拌後、180°C に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。室温に冷却した後、3,4-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン(東京化成株式会社製品) 27.44 g (0.10 モル)、 $\gamma$ -ブチロラクトン 128 g、トルエン 30 g を加えた。窒素雰囲気下で 1 時間室温で攪拌後、180°C に昇温し、180 rpm で 3 時間 5 分間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー(東ソー製品)で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、重量平均分子量(Mw) 73920 であった。この脂肪族共重合ポリイミドの特性(19-56)は、表 1-1 と表 1-2 に示す。

#### 参考例 3 ~ 参考例 7

共重合ポリイミドの酸ジ無水物及びジアミンの種類を代えて、参考例 1 と同様

に操作した。参考例 1 の二段目の反応時間は、表 1 に記載されている。

表 1-1 種々の脂肪族共重合ポリイミドの合成反応

参考例	合成番号	合成反応原料組成	二段目の 反応時間	ポリイミド濃度 / 溶剤
参考例 1	19-53	(3.5Cp+0.5SiP) (Spi+Pip)	4'05"	20% /Lc
参考例 2	19-56	(2.0Ma+0.5SiM+0.5Am) (Spi)	3'05"	20% /Lc
参考例 3	19-48	(2.5Ma+0.5SiP) (Spi+Pip)	3'20"	20% /Lc
参考例 4	19-26	(2PMD+1Si) (2Ma+SS+2Spi)	4'00"	20% /NMP
参考例 5	18-201	(2Cp+1Ch)	4'40"	20%



		(Phss)		/NMP
参考例 6	19-12	(2Cp+1Ch) (ss)	3'00"	20% /NMP
参考例 7	19-45	(2. 5BCD+0. 5SiP) (Spi+Dicy)	2'00"	20% /NMP

表 1-2 : 種々の脂肪族共重合ポリイミドの分子特性と紫外線光吸収率

参考例	合成 番号	Si の 含有	基板への 密着性	ポリイミド分子		波長 248nm 吸収率 (%)
				二重結合	ベンゼン環	
参考例 1	19-53	含有	有	0	0	34
参考例 2	19-56	含有	有	4	0	98
参考例 3	19-48	含有	有	5	0	98
参考例 4	19-26	含有	有	4	2	68
参考例 5	18-201	無し	無し	0	2	n. d.
参考例 6	19-12	無し	無し	0	0	n. d.
参考例 7	19-45	含有	無し	2. 5	0	n. d.

n. d. : 測定せず

## 5 表 1-1 の説明

合成反応、原料組成 : 上段は一段目反応、下段は二段目反応を示す。

(表中の記号の説明) (表中の記号前の数字は原料のモル数を示す。)

Cp: シス-1、2、3、4-シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物

SiP: 1、3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン

10 Spi: 3、4-ビス(3-アミノプロピル)-2、4、8、10-テトラオキサ  
スピロ{5、5}ウンデカン

Pip: 1、4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン

Ma: 5(2、5-ジオキソ-テトラヒドロフルフリール)-3-メチル-3-シ  
クロヘキセン-1、2-ジカルボン酸無水物

15 SiM: 1、3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン

PMD: ピロメリット酸ジ無水物

Si: ジアミノシロキサン(平均アミン価: 421)

SS: 2、2'-ジアミノジエチルジスルフィド

Am: N、N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン

Ch : 1、3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン

Phss : ビス(4-アミノフェニル)ジスルフィド

ss : 2、2'-ジアミノジエチルジスルフィド

BCD : ビシクロ(2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカ

5    ルボン酸ジ無水物

Dicy : 4、4'-ジアミノ-ジシクロヘキシルメタン

参考例1の二段目反応時間4時間5分(4'05") : 以下、同様に記載する。

ポリイミド濃度/溶剤 : ポリイミド濃度は溶剤中の重量%で表示する。

Lo : ブチロラクトン

10

NMP : N-メチルピロリドン

#### 表1-2の説明 :

Siの含有 : 脂肪族共重合ポリイミド分子中のSi元素の含有の有無

基板への密着性 : 脂肪族共重合ポリイミドをシリコンウェハ基板上にスピンコー

15    ト塗布し、脂肪族共重合ポリイミドの密着性を基盤目試験(基盤目1mm、10x10  
の密着試験で剥離が認められない)により評価した。

248nm吸収率 : ポリイミド溶液の光吸収率を測定した。二重結合を有しない  
脂肪族共重合ポリイミドを実験に供する。

20    なお、参考例1~7に記載のものは、いずれもフォトリソグラフィー用材料と  
して利用可能である。参考例5~7のものは、基板密着性が良くないが、上記の  
ように、これらにシランカップリング剤を配合すれば、フォトリソグラフィー用  
材料として利用可能である。また、参考例2、3のものは、KrF(248nm)線の吸収  
率が高いが、照射量を多くすればKrF線を用いたフォトリソグラフィーが可能  
であるし、より長波長の光を用いれば、通常の照射量でフォトリソグラフィーが  
25    可能である。

#### 実施例1

(イ)    2、2'-ジアミノジエチルジスルフィドの製法

シスタミン硫酸塩100g、水酸化カリウム44.2g、イソプロピルアルコ

ール440gを1Lのビーカーに入れ、マグネチックスターラーで一昼夜攪拌する。この溶液を濾過し、ロータリーエバポレーターで60℃で濃縮して、2,2'-ジアミノジエチルジスルフィド48g（収率72%）を得た。

（ロ） 参考例1と同様に操作した。

- 5       BCD19.86g（0.08モル）、ジアミノシロキサン（アミン価：421）33.68g（0.04モル）、 $\delta$ -バレロラクトン1.6g（0.016モル）、ピリジン2.6g（0.032モル）、N-メチルピロリドン200g、トルエン100gを仕込んだ。

- 10       窒素雰囲気下で180rpmで1時間室温で攪拌後、180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

- 15       室温に冷却した後、シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物16.8g（0.08モル）、2,2'-ジアミノジエチルジスルフィド6.1g（0.04モル）、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン11.38g（0.08モル）、N-メチルピロリドン128g、トルエン20gを $\gamma$ -ブチロラクトン128g、トルエン30gを加え、窒素雰囲気下で1時間室温で攪拌後、180℃に昇温し、180rpmで2時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

- 20       このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー（東ソー製品）で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）9000、重量平均分子量（ $M_w$ ）10700、Z平均分子量（ $M_z$ ）13000であった。

- 25       （ハ） 上記（ロ）と同様であるが、第二段目の反応を3時間行った。このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー（東ソー製品）で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）12300、重量平均分子量（ $M_w$ ）17400、Z平均分子量（ $M_z$ ）25000であった。

（ニ） 上記（ハ）のポリイミド溶液を110gとり、これにメタノール50gを加えて攪拌した。水50gを3回に分けて加えて攪拌した。生成した沈殿物を

デカント法によって分離し、メタノール50g、ついで水100gを加えて60℃に温度を上げ攪拌した後、デカント分離した。これにメタノール50mlを加え、60℃に温度を上げ攪拌した後、放置し、その後デカント分離した。ジオキソラン100gを加えて沈殿を溶解し、0.8ミクロンの多孔フィルターで濾過し、  
5   ロータリーエバポレーターで濃縮、乾固した。ついで、1mmHg、110℃で真空乾燥すると粉末が得られた。このものをジメチルホルムアミドで溶解し、高速液体クロマトグラフィー（東ソー製品）で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）15000、重量平均分子量（ $M_w$ ）20000、Z平均分子量（ $M_z$ ）27600であった。熱分解開始温度は、387℃  
10   であった。

## 実施例2 画像形成法

（イ） 実施例1（二）で得られたポリイミド粉末1g、ジオキソラン19g、感光剤（NT-200：2、3、4-トリヒドロキシベンゾフェノンと6-ジアゾ-5、6-ジヒドロ-5-オキソフタレン-1-スルホン酸のトリエステル  
15   （東洋合成化学株式会社製品））0.2gを加えて溶解し、0.2ミクロンの細孔フィルターで濾過した。ついで、シリコンウェハ基板表面上に、上記ポリイミド溶液をスピンコート法で塗布した。500rpmで5秒間、5000rpmで30秒間で塗布した後、赤外線乾燥機で90℃で10分間プリベークした。このポリイミド膜の膜厚は、0.4ミクロンであった。

20   このフォトレジスト塗布膜にポジ型フォトマスク用のテストパターンを置き、水銀光源i線照射装置で、 $200\text{ mJ/cm}^2$ の照射を行った。この感光性フォトレジスト膜をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）0.05%の水溶液で19秒間現像し、ついで150℃で10分間赤外線乾燥機で乾燥したパターン像を電子顕微鏡で観察した。0.35ミクロンのラインアンドスペース  
25   の画像がシャープに確認された。

（ロ） 実施例1（ロ）で得られたポジ型溶液に水を加えて沈殿させ、濾過後、1mmHg、110℃で減圧乾燥し、乾燥粉末を得た。

このポリイミド粉末1gにジオキソラン9g、NT-200を0.2g加えて、

0.2ミクロンの細孔フィルターで濾過し、上記（イ）と同様にして、シリコンウェハ上に塗布、0.52ミクロンの感光性ポリイミド膜を得た。

このフォトレジスト塗布膜にポジ型フォトマスク用のテストパターンを置き、水銀光源i線照射装置で、 $1800\text{ mJ/cm}^2$ の照射を行った。この感光性フォトレジスト膜をテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド0.05%の水溶液で2分20秒間現像し、ついで $150^\circ\text{C}$ で10分間赤外線乾燥機で乾燥したパターン像を電子顕微鏡で観察した。0.40ミクロンのラインアンドスペースの画像がシャープに確認された。しかし、0.4ミクロンの画像では、スペース部にレジストが残っていて不明確であった。このレジスト膜は、ポリイミドの外にポリアミク酸を含有していると推定される。

### 実施例3

光源として、KrF(波長 248 nm)露光機を用い、 $170\text{ mJ/cm}^2$ の照射量で照射し、現像時間を0.05%TMAHを用いて20秒としたことを除き、実施例2と同様な操作を行った。

その結果、幅 $0.16\text{ }\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンがシャープに形成された。

### 実施例4

各種共重合脂肪族/脂環式ポリイミドの解像の速さについて

各種の脂肪族/脂環式共重合ポリイミド2gに対し、溶媒（ジオキソラン又はN-メチルピロリドン）8gを加えて溶解してポリイミド溶液を、0.8ミクロンの細孔フィルターで濾過し、NT-200を0.2g加えて感光性ポリイミド溶液とした。

このフォトレジスト配合物を、表面処理した直径5cmの銅箔（三井金属鉱山株式会社製品：18ミクロン厚さ）の表面上にスピンコート法で塗布した。ついで、赤外線乾燥機で $90^\circ\text{C}$ 、10分間乾燥した。このフォトレジスト膜厚は、約10ミクロンである。このフォトレジスト膜上にポジ型フォトマスク用のテストパターン（10、15、20、—、50ミクロン）のラインアンドスペースパターンを置き、2KW超高压水銀光源照射装置（オーク製作所製品：JP-20

- 00G)を用いて画像がえられる露光量で水銀g線を照射した。現像液は、濃度の異なるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAH)を用いて、超音波洗浄器中で行った。15ミクロンの解像度がシャープであり、10ミクロンの解像が確認された。各ポリイミドの原料組成及びパターンニング条件を表2に示す。なお、実施例8(二)のポリイミドについても水銀g線を用いたパターンニングを行ったので、併せて表2に示す。

表2 各種脂肪族共重合ポリイミドの解像度試験

実施例	合成番号	合成反応原料組成	照射量 mJ/cm <sup>2</sup>	TMAH 濃度 (%)	現像時間 (分/秒)
実施例 1	19-161	実施例 1 に記載	500	0.01	1' 30"
実施例 4-1	16-118	(2.0Ma+Pip+Ch)	500	2	3' 30"
実施例 4-2	16-120	(2BCD+Pip+Ch)	500	10	1' 20"
実施例 4-3	19-99	(2Cp+Am+Ch)	1000	0.01	52"
実施例 4-4	19-110	(2Cp+Oxy+Ch)	1000	0.05	30"

実施例 5

- 実施例 4-1~4-4 に記載のポリイミドを、実施例 2 と同様にして水銀 i 線を用いて露光し、パターンニングした。その結果、0.4μmのラインアンドスペースパターンがシャープに形成された。

画像形成工程の条件を下記表 3 に示す。

表 3

実施例	合成番号	合成反応原料組成	照射量 mJ/cm <sup>2</sup>	TMAH 濃度 (%)	現像時間 (分/秒)
実施例 4-1	16-118	(2.0Ma+Pip+Ch)	1800	3.0	4' 30"
実施例 4-2	16-120	(2BCD+Pip+Ch)	1800	10	6' 00"
実施例 4-3	19-99	(2Cp+Am+Ch)	3000	0.05	1' 30"
実施例 4-4	19-110	(2Cp+Oxy+Ch)	3600	0.1	1' 30"

実施例 6 電子線による画像形成法

- 実施例 1 (二) で得られたポリイミド粉末 2 g に、ジオキソラン 18 g を加えてミキサーで混合して溶解し、10重量%の脂肪族ポリイミド溶液とした。ついで、0.2ミクロンの細孔フィルターで濾過した。ついで、シリコンウェハ基板表面上に、上記ポリイミド溶液をスピンコート法で塗布した。塗布した後、ホットプレート上で100℃で30分間、120℃で30分間、150℃で30分間

加熱処理をした。このポリイミド膜の膜厚は、1.0ミクロンであった。

このレジスト塗布膜にネガ型マスク用のテストパターンを置き、ELIONIX-5000電子線照射装置を用いて、加速電圧20KV、ビーム直径を0.3ミクロン、ビームカレント800pA、電子線照射量は、10 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>から  
5 1、000 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>の範囲で照射した。最良の電子線照射量は、60 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>で、ネガ型のパターンを得た。このレジスト膜を0.25%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液で10秒間-1分間現像し、ついで、イオン交換水で洗浄した。150℃で10分間赤外線乾燥機で乾燥したネガ型パターン像を電子顕微鏡で観察した。膜厚1ミクロンで0.35ミクロンのライン  
10 アンドスペースの画像がシャープに確認された。

#### 実施例7 電子線による画像形成法

実施例6と同様の操作をした。

実施例1(二)で得られたポリイミド粉末に、ジオキソランを加えてミキサーで混合して溶解し、7.5重量%の脂肪族ポリイミド溶液とした。ついで、0.  
15 2ミクロンの細孔フィルターで濾過した。ついで、シリコンウェハ基板表面上に、上記ポリイミド溶液をスピンコート法で塗布した。塗布した後、ホットプレート上で100℃で30分間加熱処理をした。このポリイミド膜の膜厚は、200nmであった。

このレジスト塗布膜にネガ型マスク用のテストパターンを置き、ELIONIX-5000電子線照射装置を用いて、加速電圧20KV、ビーム直径を0.3  
20 ミクロン、ビームカレント300pA、電子線照射量は、2.4 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>で照射し、ネガ型のパターンを得た。このレジスト膜を0.25%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの水溶液で現像し、ついで、イオン交換水で洗浄した。150℃で10分間赤外線乾燥機で乾燥したネガ型パターン像を電子顕  
25 微鏡で観察した。膜厚200nmで100nmのラインアンドスペースの画像がシャープに確認された。

#### 実施例8 ドライエッチング耐性の検討

(イ) 実施例1(二)で得られたポリイミド粉末に、ジオキソランを加えて

ミキサーで混合して溶解し、10重量%の脂肪族ポリイミド溶液とした。ついで、0.2ミクロンの細孔フィルターで濾過した。ついで、シリコンウェハ基板表面上に、上記ポリイミド溶液をスピンコート法で塗布した。塗布した後、ホットプレート上で100℃で30分間、120℃で30分間、150℃で30分間加熱処理をした。このポリイミド膜の膜厚は、325nmであった。

このレジスト塗布膜にDEM451Tを使用してANELVAから反応性イオンによるエッチング処理を行った。また、電子線非照射のポリイミドレジスト材料に対し、下記のようなエッチングガス耐性試験を行った。エッチングガス：SF<sub>6</sub>、ガス流速：60sccm、照射量：80W、時間10分間でエッチング速度を測定した。Siは0.27μm/1分間、AZレジストは34nm/1分間、脂肪族ポリイミドは1.7nm/1分間であり、脂肪族ポリイミドレジストは、高いドライエッチング耐性を示した。

(ロ) 実施例1(二)で得られたポリイミド粉末に、ジオキソランを加えてミキサーで混合して溶解し、脂肪族ポリイミド溶液とした。ついで、0.2ミクロンの細孔フィルターで濾過する。ついで、シリコンウェハ基板表面上に、上記ポリイミド溶液をスピンコート法で塗布する。塗布した後、ホットプレート上で100℃で30分間、120℃で30分間、150℃で30分間加熱処理をした。このポリイミド膜の膜厚は、412nmであった。

このレジスト塗布膜にDEM451Tを使用してANELVAから反応性イオンによるエッチング処理を行った。また、電子線非照射のポリイミドレジスト材料に対し、下記のようなエッチングガス耐性試験を行った。エッチングガス：SF<sub>6</sub>、ガス流速：60sccm、照射量：300W、時間10分間でエッチング速度を測定した。反応性イオンによるエッチング処理後、電子線照射パターン部分は、硬化しており、この選択率は、Siに対し150倍であった。



## 請求の範囲

1. 少なくとも1種の脂肪族テトラカルボン酸ジ無水物及び／又は脂環式テトラカルボン酸ジ無水物と、少なくとも1種の脂肪族ジアミン及び／又は脂環式ジアミン及び／又はジアミノシロキサンとの重縮合した溶剤可溶のポリイミドであ  
5 って光酸発生剤の存在下にポジ型感光性を示す溶剤可溶のポリイミドと、光酸発生剤とを含むポジ型感光性ポリイミド組成物。
2. 前記脂肪族又は脂環式テトラカルボン酸ジ無水物及び前記脂肪族又は脂環式ジアミンの、ポリイミドの主鎖を構成する部分が、炭素数1～15の飽和脂肪族及び／又は炭素数3～15の飽和脂環式構造から成る請求項1記載のポリイミ  
10 ド組成物。
3. 前記テトラカルボン酸ジ無水物が、飽和脂環式テトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、ビスクロ(2,2,2)-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、5-(2,5-ジオキソ-テトラフルフリル)-3-メチル-4-シクロヘキ  
15 セン-1,2-ジカルボン酸無水物である請求項2記載の組成物。
4. 前記飽和脂環式テトラカルボン酸ジ無水物がシクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、シクロヘキサントテトラカルボン酸ジ無水物、及び／  
又は、シクロブタンテトラカルボン酸ジ無水物を含む請求項3記載の組成物。
5. 前記ジアミンが、1,3-ビス(3-アミノメチル)シクロヘキサン、4,4'-ジアミノ-ジシクロヘキシル-メタン、ビス(2-アミノエトキシ)エタ  
20 ン、N,N-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、エチレンジアミン、2,2'-ジアミノジエチルジスルフィド、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、3,4-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサ[5,5]ウンデカン、ジアミノシロキサン、トランス-1,4-ジアミノシ  
クロヘキサン、1,3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、3(4)、8(9)  
25 )-ビス(アミノエチル)トリシクロ[5,2,1,0]デカンの中から選ばれた2種以上のジアミンを含有する共重合ポリイミドである請求項1記載の組成物。
6. 前記ジアミンが、主鎖を構成する部分にジスルフィド構造及び／又はジアミノシロキサンを含有する請求項5記載の組成物。

7. 前記ポリイミドが、酸触媒の存在下に、溶液中でテトラカルボン酸ジ無水物とジアミンとを重縮合して得られるブロック共重合ポリイミドである請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

5 8. 前記酸触媒が、バレロラクトンとピリジン又はメチルモルホリンよりなる複合触媒であり、溶液中で前記テトラカルボン酸ジ無水物と前記ジアミンとを重縮合し、ついで別のテトラカルボン酸ジ無水物、及び／又は、ジアミンを添加して重縮合して、最終的にはテトラカルボン酸ジ無水物とジアミンのモル比が1 : (0.95 - 1.05) として得られるブロック共重合ポリイミドを含む請求項7記載の組成物。

10 9. 前記ポリイミドのポリスチレン換算重量平均分子量が、5000乃至10万である請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物。

10. 前記ポリイミドが共役二重結合及び芳香族構造を実質的に含まない請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

15 11. 基板上に薄膜状に塗布された請求項1ないし10のいずれか1項に記載のポリイミドに対し、光酸発生剤の存在下に光を照射した後、その照射域をアルカリ性現像液で除去する、ポリイミドパターンの形成方法。

12. 前記光として、365 nm以下の遠紫外光線を用いる請求項11記載の方法。

13. 前記光として、250 nm未満の光線を用いる請求項12記載の方法。

20 14. 基板上に、請求項1ないし10のいずれか1項に記載のポリイミド組成物から成る感光層を形成する工程と、該感光層に波長365 nm以下の光線を選択的に照射する工程と、前記感光層に熱処理を施す工程と、熱処理後の感光層を現像処理し、感光層の所定の領域を選択的に除去する工程を含む、ポジ型感光性ポリイミドパターン形成方法。

25 15. 請求項1ないし10のいずれか1項に記載のポリイミドのポジ型フォトリソグラフィ材料としての用途。

16. 基板上に請求項1ないし10のいずれか1項に記載のポリイミドを塗布した後、所望のパターンの化学線露光を行い、次いでアルカリ性溶液で現像して、

非照射部分を溶出するネガ型ポリイミドパターンの形成方法。

17. 前記化学線は電子線である請求項16記載の方法。

18. 請求項1ないし10のいずれか1項に記載のポリイミドのネガ型フोट  
リソグラフィー材料としての用途。

